



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 199 42 620 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:
C 08 L 21/00
C 08 K 5/39

②1 Aktenzeichen: 199 42 620.1
②2 Anmeldetag: 7. 9. 1999
④3 Offenlegungstag: 8. 3. 2001

11017 U.S. PRO
09/981045
10/16/01

DE 199 42 620 A 1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Obrecht, Werner, Dr., 47447 Moers, DE; Jeske,
Wilfried, 51399 Burscheid, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Mikrogelhaltige Kautschukmischungen mit verkappten bifunktionellen Mercaptanen und hieraus hergestellte Vulkanisate

⑤7 Die Erfindung betrifft Kautschukmischungen aus mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk, mindestens einem Kautschukgel und mindestens einem verkappten Bismercaptan sowie daraus hergestellte Vulkanisate und Kautschukformkörper.

Die aus den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen hergestellten Vulkanisate weisen eine Verbesserung des Modulniveaus, eine Reduktion des DIN-Abriebs sowie eine Reduktion des heat-build-ups bei dynamischer Beanspruchung auf.

DE 199 42 620 A 1

Die Erfindung betrifft Kautschukmischungen auf der Basis mikrogelhaltiger Kautschuke und verkappter bifunktioneller Mercaptane sowie hieraus hergestellter Vulkanisate. Durch den Zusatz der verkappten bifunktionellen Mercaptane zu mikrogelhaltigen Kautschukmischungen wird eine Verbesserung des Modulniveaus, eine Reduktion des DIN-Abriebs nach Übervulkanisation sowie eine Reduktion des heat-build-ups bei dynamischer Beanspruchung (gemessen mit Goodrich-Flexometer) bei den Vulkanisaten erreicht.

Der Einsatz von Mikrogelen wird in folgenden Patentanmeldungen bzw. Patenten beschrieben: EP 405 216, DE 42 20 563, GB 1 078 400, EP 432 405 und EP 432 417. In den Patenten bzw. Anmeldungen EP 405 216, DE 42 20 563 sowie in GB 1 078 400 wird die Verwendung von CR-, BR- und NR-Mikrogelen in Mischungen mit doppelbindungshaltigen Kautschuken beschrieben. Für den technischen Einsatz ist die Verstärkungswirkung der Mikrogele (Modul) nicht ausreichend. Dies zeigt sich insbesondere daran, dass zur Einstellung technisch relevanter Modulbereiche hohe Gelmengen eingesetzt werden müssen. Durch diese hohen Gelmengen kommt es zu einer Überfüllung der Mischungen, wodurch die Reißfestigkeiten der Vulkanisate abfallen. Es bestand daher die technische Notwendigkeit, Maßnahmen zur Erhöhung des Spannungswerts niedriggefüllter gelhaltiger Kautschukvulkanisate zu finden. Außerdem bestand die technische Notwendigkeit zur Reduktion des DIN-Abriebs nach Übervulkanisation sowie zur Reduktion der Erwärmung bei dynamischer Belastung (heat-build-up).

Die Verwendung von Bismercaptanen zu Kautschukcompounds ist beschrieben in EP 432 405 und in EP 432 417. In diesen Patentveröffentlichungen wird die Verwendung von 1,2-Bis(N,N-diethylthiocarbamoyldisulfido)-ethan bei der Herstellung von Kautschukcompounds und die hieraus resultierenden vorteilhaften Eigenschaften von Vulkanisaten mit Dithioethandyl-Brücken für Reifenseitenwände und für Reifenlauf Flächen gelehrt. Nicht beschrieben und nicht gelehrt wird die Verwendung von verkappten bisfunktionellen Mercaptanen zur Modulerhöhung niedriggefüllter gelhaltiger Kautschukvulkanisate.

Es wurde jetzt gefunden, dass durch Verwendung verkappter bifunktioneller Mercaptane eine überraschend hohe Verstärkungswirkung mikrogelhaltiger Vulkanisate erreicht und hierdurch eine Reduktion des Füllgrads mit Gelen ermöglicht wird. Außerdem wird eine Reduktion des DIN-Abriebs insbesondere unter Vulkanisationsbedingungen, die eine Übervulkanisation verursachen, sowie eine Reduktion des heat-build-ups bei dynamischer Beanspruchung erreicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Kautschukmischungen aus mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk (A), mindestens einem Kautschukgel (B) und mindestens einem verkappten Bismercaptan (C), wobei der Anteil an doppelbindungshaltigem Kautschuk (A) 100 Gew.-Teile, der Anteil an Kautschukgel (B) 5 bis 150 Gew.-Teile, bevorzugt 20 bis 100 Gew.-Teile, und der Anteil an verkapptem bisfunktionellem Mercaptan (C) 0,1 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-Teile beträgt, sowie gegebenenfalls Füllstoffen und Kautschukhilfsmitteln.

Unter doppelbindungshaltigem Kautschuk versteht man die Kautschuke, die nach DIN/ISO 1629 als R-Kautschuke bezeichnet werden. Diese Kautschuke haben in der Hauptkette eine Doppelbindungen. Hierzu gehören z. B.:

NR: Naturkautschuk
SBR: Styrol/Butadienkautschuk
BR: Polybutadienkautschuk
NBR: Nitrilkautschuk
IIR: Butylkautschuk
HNBR: Hydrierter Nitrilkautschuk
SNBR: Styrol/Butadien/Acrylnitril-Kautschuk
CR: Polychloropren

Unter doppelbindungshaltigen Kautschuken sollen aber auch Kautschuke verstanden werden, die nach DIN/ISO 1629 M-Kautschuke sind und neben der gesättigten Hauptkette Doppelbindungen in Seitenketten aufweisen. Hierzu gehört z. B. EPDM.

Unter Kautschukgel (B) werden Kautschukpartikel (Mikrogele) verstanden, die durch Vernetzung folgender Kautschuke erhalten werden:

BR: Polybutadien,
ABR: Butadien/Acrylsäure(1-4)Alkylestercopolymere,
IR: Polyisopren,
SBR: Styrol-Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1-60, vorzugsweise 2-50 Gewichtsprozent,
X-SBR: carboxylierte Styrol-Butadien-Copolymerisate
FKM: Fluorkautschuk,
ACM: Acrylatkautschuk,
NR: Naturkautschuk,
NBR: Polybutadien-Acrylnitril-Copolymerisate mit Acrylnitrilgehalten von 5-60, vorzugsweise 10-50 Gewichtsprozent,
X-NBR: carboxylierte Nitrilkautschuke
CR: Polychloropren
IIR: Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Isoprengehalten von 0,5-10 Gewichtsprozent,
BIIR: bromierte Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von 0,1-10 Gewichtsprozent,
CIIR: chlorierte Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von 0,1-10 Gewichtsprozent,
HNBR: teil- und vollhydrierte Nitrilkautschuke
EPDM: Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisate,
EAM: Ethylen/Acrylatcopolymere,
EVM: Ethylen/Vinylacetatcopolymere
E:CO: Epichlorhydrinkautschuk,
Q: Silikonkautschuke,

AU: Polyesterurethanpolymerisate,

EU: Polyetherurethanpolymerisate

INR: Epoxydierter Naturkautschuk oder Mischungen davon

Bevorzugt ist die Vernetzung von Doppelbindungen enthaltenden Kautschuken, insbesondere: CR, NR, NBR, BR sowie SBR.

Die Mikrogele besitzen Teilchendurchmesser von 5–1000 nm, bevorzugt 20–600 nm (DVN-Wert nach DIN 53 206). Aufgrund ihrer Vernetzung sind sie unlöslich und in geeigneten Quellmitteln wie z. B. Toluol quellbar. Die Quellungsindezes der Mikrogele (Q_1) in Toluol betragen 1–15, vorzugsweise 1–10. Der Quellungsindezes wird aus dem Gewicht des Lösungsmittelhaltigen Gels (nach Zentrifugation mit 20 000 Upm) und dem Gewicht des trockenen Gels berechnet:

$Q_1 = \text{Naßgewicht des Gels} / \text{Trockengewicht des Gels}$.

Zur Ermittlung des Quellungsindezes läßt man 250 mg Gel in 25 ml Toluol 24 h unter Schütteln quellen. Das Gel wird abzentrifugiert und gewogen und anschließend bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nochmals gewogen.

Die Herstellung der unvernetzten Kautschuk-Ausgangsprodukte kann durch Emulsionspolymerisation und Lösungspolymerisation erfolgen.

Außerdem können natürlich vorkommende Latices, wie Naturkautschuklatex, eingesetzt werden.

Bei der Herstellung von Mikrogelelen durch Emulsionspolymerisation werden folgende radikalisch polymerisierbare Monomere eingesetzt: Butadien, Styrol, Acrylnitril, Isopren, Ester der Acryl- und Methacrylsäure, Tetrafluorethylen, Vinylidenfluorid, Hexafluorpropen, 2-Chlorbutadien, 2,3-Dichlorbutadien sowie doppelbindungshaltige Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, doppelbindungshaltige Hydroxyverbindungen, wie Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, oder doppelbindungshaltige Epoxide, wie Glycidylmethacrylat oder Glycidylacrylat. Die Vernetzung des Kautschukgels kann direkt während der Emulsionspolymerisation durch Copolymerisation mit vernetzend wirkenden multifunktionellen Verbindungen erreicht werden. Bevorzugte multifunktionelle Comonomere sind Verbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise 2 bis 4 copolymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, wie Diisopropenylbenzol, Divinylbenzol, Divinylether, Divinylsulfon, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, 1,2-Polybutadien, N,N'-m-Phenylmaleimid, 2,4-Toluidylbis(maleimid) und/oder Triallyltrimellitat. Darüber hinaus kommen in Betracht die Acrylate und Methacrylate von mehrwertigen, vorzugsweise 2 bis 4-wertigen C₂-bis C₁₀-Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2, butandiol, Hexandiol, Polyethylenglykol mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Oxyethyleinheiten, Neopentylglykol, Bisphenol-A, Glycerin, Trimethylpropan, Pentaerythrit, Sorbit mit ungesättigten Polyestern aus aliphatischen Di- und Polyolen sowie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.

Die Vernetzung zu Kautschukgelelen während der Emulsionspolymerisation kann auch durch Fortführung der Polymerisation bis zu hohen Umsätzen oder im Monomierzulaufverfahren durch Polymerisation bei hohen internen Umsätzen erfolgen. Eine andere Möglichkeit besteht auch in der Durchführung der Emulsionspolymerisation in Abwesenheit von Reglern.

Für die Vernetzung un- bzw. schwach vernetzter Polymerer im Anschluß an die Emulsionspolymerisation setzt man am besten die Latices ein, die bei der Emulsionspolymerisation erhalten werden. Prinzipiell kann diese Methode auch bei nicht-wässrigen Polymerdispersionen angewandt werden, die auf andere Weise wie z. B. durch Umlösung zugänglich sind. Auch Naturkautschuklatice können auf diese Weise vernetzt werden.

Geeignet vernetzend wirkende Chemikalien sind beispielsweise organische Peroxide, wie Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Bis-(t-butyl-peroxy-isopropyl)benzol, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid, 2,5-Dimethylhexan-3,2,5-dihydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(2,4-dichlorobenzoyl)peroxid, t-Butylperbenzoat, sowie organische Azoverbindungen, wie Azo-bis-isobutyronitril und Azo-bis-cyclohexannitril, sowie Di- und Polymercaptoverbindungen, wie Dimercaptoethan, 1,6-Dimercaptohexan, 1,3,5-Trimercaptotriazin und Mercaptoterminierte Polysulfidkautschuke wie Mercaptoterminierte Umsetzungsprodukte von Bis-Chlorethylformal mit Natriumpolysulfid. Die optimale Temperatur zur Durchführung der Nachvernetzung ist naturgemäß von der Reaktivität des Vernetzers abhängig und kann bei Temperaturen von Raumtemperatur bis ca. 180°C gegebenenfalls unter erhöhtem Druck durchgeführt werden (siehe hierzu Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/2, Seite 848). Besonders bevorzugte Vernetzungsmittel sind Peroxide.

Die Vernetzung C=C Doppelbindungen enthaltender Kautschuke zu Mikrogelelen kann auch in Dispersion bzw. Emulsion bei gleichzeitiger, partieller, oder vollständiger Hydrierung der C=C Doppelbindung durch Hydrazin wie in US 5,302,696 oder US 5,442,009 beschrieben oder gegebenenfalls mit anderen Hydrierungsmitteln, beispielsweise Organometallhydridkomplexe, erfolgen.

Auch Kautschuke, die durch Lösungspolymerisation hergestellt werden, können als Ausgangsprodukte für die Herstellung der Mikrogele dienen. In diesen Fällen geht man von den Lösungen dieser Kautschuke in geeigneten organischen Lösungen aus. Man stellt die gewünschten Größen der Mikrogele dadurch her, dass man die Kautschuklösung in einem flüssigen Medium, vorzugsweise in Wasser, gegebenenfalls unter Zugabe geeigneter oberflächenaktiver Hilfsmitteln, wie Tensiden, mittels geeigneter Aggregate mischt, so dass eine Dispersion des Kautschuks im geeigneten Teilchengrößenbereich erhalten wird. Für die Vernetzung der dispergierten Lösungskautschuke geht man wie zuvor für die nachträgliche Vernetzung von Emulsionspolymerisaten beschriebenen, vor. Als Vernetzer eignen sich die zuvor genannten Verbindungen, wobei man das für die Herstellung der Dispersion eingesetzte Lösungsmittel gegebenenfalls vor der Vernetzung z. B. destillativ entfernen kann. Die verkappten Bismercaptane (C) leiten sich von den entsprechenden unverkappten Bismercaptanen der nachstehenden allgemeinen Formel ab:

H-S-Q-S-H.

Die Bismercaptane können in reiner Form eingesetzt werden, wobei allerdings die Scorchanfälligkeit entsprechender Mischungen zu hoch ist. Zu weniger scorchanfälligen Mischungen kommt man, indem man die Mercaptane in verkappter Form einsetzt. Die verkappten Bismercaptane haben folgende allgemeine Strukturformel:

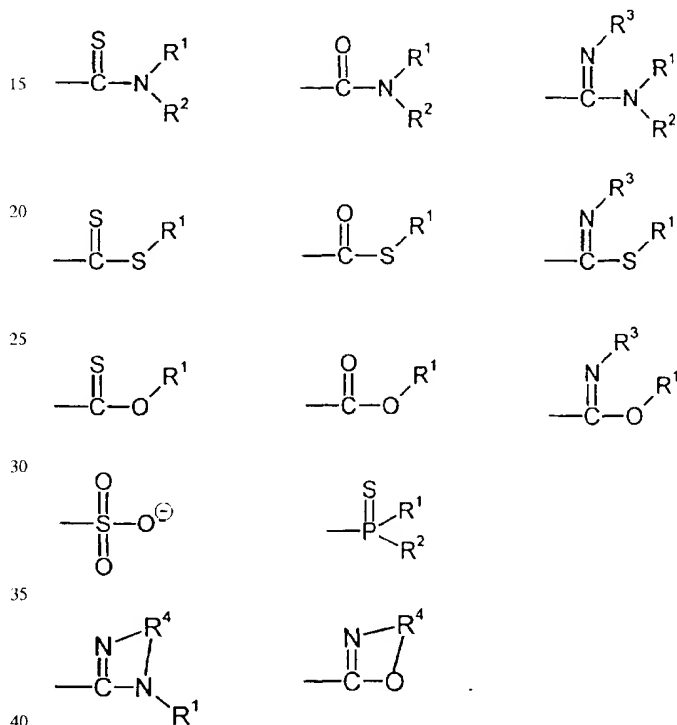
X-Su-Q Sv-Y,

wobei Q eine Spacergruppe bedeutet und wobei die Wasserstoffatome der unverkappten Mercaptane in geeigneter Weise durch Substituenten X und Y ersetzt sind.

Als Spacergruppe Q sind solche mit Strukturelementen auf der Basis von aliphatischen, heteroaliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Kohlenstoffketten (mit 1 bis 3 Heteroatomen, wie O, S, N) von besonderem Interesse, wobei die Anzahl an Kohlenstoffen in der Kette 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12 beträgt.

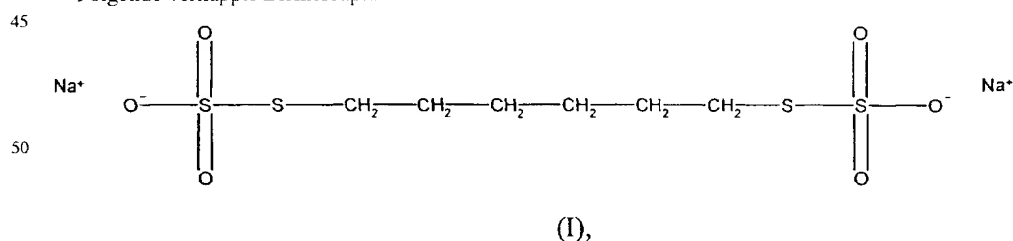
Su und Sv in der Formel sind Schwefelbrücken, wobei u und v Zahlen von 1 bis 6 bedeuten und wobei u = v = 2 bevorzugt ist.

Als Substituenten X und Y sind bevorzugt zu nennen:

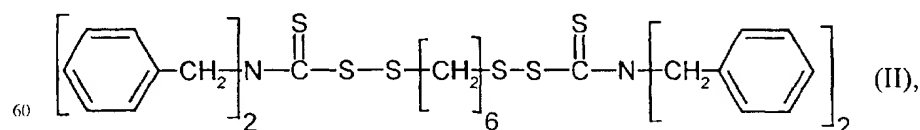


wobei R¹ bis R³ für C₁- bis C₂₀-Alkyl-, Aralkyl- oder -Arylreste stehen und R⁴ die Bedeutung von Q besitzt.

Folgende verkappte Bismercaptane sind von Interesse:



55 und



wobei Verbindung (II) von besonderem Interesse ist. Die Verbindung (II), 1,6-Bis-(N,N'-dibenzylthiocarbonyldithio)-hexan, ist unter der Bezeichnung Vulcuren®, VP KA 9188 (Bayer AG) im Handel erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen aus doppelbindungshaltigem Kautschuk (A), Kautschukgel (B) und verkapptem Bismercaptan (C) können zusätzliche weitere Komponenten wie Füllstoffe enthalten:

Besonders geeignete Füllstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen und -vulkanisate sind:

Ruß. Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20–200 m²/g wie z. B. SAF-, ISAF-, IISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruß.

hochdisperse Kieselsäure, hergestellt z. B. durch Fällungen von Lösungen von Silikaten oder Flammhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5–1000, vorzugsweise 20–400 m²/g (BET-Oberfläche) und Primärteilchengrößen von 5–400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn- und Ti-Oxiden vorliegen.

synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat, wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat mit BET-Oberflächen von 20–400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 5–400 nm.

natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäuren.

Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid.

Metallcarbonate, wie Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Zinkcarbonat.

Metallsulfate, wie Calciumsulfat, Bariumsulfat.

Metallhydroxide, wie Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid.

Glasfasern und Glasfaserprodukte (Latten, Stränge oder Mikrogelaskugeln).

Thermoplastfasern (Polyamid, Polyester, Aramid).

Kautschukgele auf Basis Polychloropren und/oder Polybutadien oder auch aller anderen vorher beschriebenen Gelpartikel, die einen hohen Vernetzungsgrad besitzen mit Teilchengröße von 5–1000 nm.

Die genannten Füllstoffe können allein oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden 10–100 Gewichtsteile Kautschukgel (B), gegebenenfalls zusammen mit 0,1–100 Gewichtsteilen Ruß und/oder 0,1–100 Gewichtsteilen hellen Füllstoffen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile unvernetzten Kautschuks eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsmittel enthalten, wie z. B. Vernetzer, Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide, sowie Füllstoffaktivatoren, wie beispielsweise Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol, Bis-(triethoxysilylpropyl)-Tetrasulfid oder anderen, die der Gummiindustrie bekannt sind.

Die Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich u. a. nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z. B. Mengen von 0,1–50 Gewichtsprozent, bezogen auf eingesetzte Mengen an Kautschuk (A).

Als übliche Vernetzer können Schwefel, Schwefelspender, Peroxide oder Vernetzungsmittel, wie beispielsweise Diisopropenylbenzol, Divinylbenzol, Divinylether, Divinylsulfon, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, 1,2-Polybutadien, N,N'-m-Phenylmaleimid und/oder Triallyltrimellitat verwendet werden. Darüber hinaus kommen in Betracht die Acrylate und Methacrylate von mehrwertigen, vorzugsweise 2 bis 4-wertigen C₂- bis C₁₀-Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2-butandiol, Hexandiol, Polyethylenglykol mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Oxyethyleinheiten, Neopentylglykol, Bisphenol-A, Glycerin, Trimethylpropan, Pentaerythrit, Sorbit mit ungesättigten Polyestern aus aliphatischen Di- und Polyolen sowie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele für geeignete Vulkanisationsbeschleuniger sind z. B. Mercaptobenzthiazole, -sulfenamide, Guanidine, Thiurame, Dithiocarbamate, Thioharnstoffe, Thiocarbonate sowie Dithiophosphate. Die Vulkanisationsbeschleuniger, Schwefel und Schwefelspender oder Peroxide oder weitere Vernetzungsmittel wie beispielsweise dimeres 2,4-Toluidin-diisocyanat (= Desmodur TT) oder 1,4-bis-(1-ethoxyhydrochinon) (= Vernetzer 30/10) werden in Mengen von 0,1–40 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,1–10 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Menge an Kautschuk eingesetzt.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 100–250°C, bevorzugt 130–180°C, gegebenenfalls unter Druck von 10–200 bar erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen aus Kautschuk (A), Kautschukgel (B) und verkapptem Bismercaptan (C) können auf verschiedene Arten hergestellt werden:

Zum einen ist es selbstverständlich möglich, die festen Einzelkomponenten zu mischen. Dafür geeignete Aggregate sind beispielsweise Walze, Innenmischer oder auch Mischextruder. Aber auch das Mischen durch Vereinigen der Latices der unvernetzten oder auch der vernetzten Kautschuke ist möglich. Isolierung der so hergestellten erfindungsgemäßen Mischung kann wie üblich, durch Eindampfen, Ausfällen oder Gefrierkoagulation (vgl. US-PS 2.187.146) erfolgen. Durch Einmischen von Füllstoffen in die Latexmischung und anschließende Aufarbeitung können die erfindungsgemäßen Mischungen direkt als Kautschuk-/Füllstoff-Formulierung erhalten werden. Die weitere Abmischung der Kautschukmischung aus doppelbindungshaltigem Kautschuk (A), Kautschukgel (B) und verkapptem Bismercaptan (C) mit zusätzlichen Füllstoffen sowie gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln kann in üblichen Mischaggregaten, Walzen, Innenmischer oder auch Mischextrudern, durchgeführt werden. Bevorzugte Mischtemperaturen liegen bei 50–180°C.

Die erfindungsgemäß herstellbaren Kautschukvulkanisate eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, z. B. für die Herstellung von Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifenbauteilen, insbesondere Reifenlaufflächen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen sowie Membranen.

Beispiele

Herstellung des SBR-Gel/NR-Masterbatches

Für die Herstellung des SBR-Gel/NR-Masterbatches stellt man zuerst den SBR-Mikrogelhaltigen Latex separat her, mischt diesen mit NR-Latex und koaguliert die Mischung der beiden Latices.

Das SBR-Gel wird ausgehend von Baystal 1357 der Polymer Latex GmbH (früher: Bayer France, Port Jérôme) durch Vernetzung mit Dicumylperoxid hergestellt. Baystal 1357 ist ein nichtcarboxylierter SBR-Latex mit einem Styrolgehalt von 22 Gew.-% und einem Feststoffgehalt von 38 Gew.-%. Der Gelgehalt beträgt 75 Gew.-% und der Quellungsindex

des vergelten Anteils beträgt 61 (Naßgewicht/Trockengewicht in Toluol). Die Latexteilchen haben einen Durchmesser von $d_{10} = 50$ nm, $d_{50} = 56$ nm und $d_{80} = 60$ nm. Die Dichte der Latexteilchen beträgt $0,9281 \text{ g/cm}^3$. Die Glastemperatur des SBRs liegt bei 57°C .

5

1a) Vernetzung des in Latexform vorliegenden SBR-Kautschuks

Für die Vernetzung mit Dicumylperoxid (DCP) wird der Latex auf eine Feststoffkonzentration von 30 Gew.-% verdünnt und in einen Autoklaven gefüllt. DCP wird in fester Form bei Raumtemperatur zugegeben (1,5 phr bezogen auf Festprodukt). Durch Aufheizen des Latex auf 60°C wird das DCP aufgeschmolzen und unter Rühren gut im Latex verteilt. Zur Entfernung von Sauerstoff wird der Reaktorinhalt bei 60°C unter Rühren evakuiert und Stickstoff aufgespresst. Der Evakuierungs/ N_2 -Begasungszyklus wird 3mal wiederholt. Danach wird der Reaktor auf 150°C aufgeheizt. Um Latexanbackungen beim Aufheizen zu vermeiden, wird darauf geachtet, dass die Differenz zwischen Mantel- und Innentemperatur 10°C nicht übersteigt. Nach dem Aufheizen wird die Innentemperatur 45 Min. bei mindestens 150°C gehalten. Danach wird der Latex abgekühlt und über ein Monodurtuch filtriert.

Durch die Nachvernetzung mit DCP wird die Teilchengröße des Latex praktisch nicht beeinflusst; der Gelgehalt steigt auf 97,5% und die Dichte auf $0,9717 \text{ g/cm}^3$; der Quellungsindex nimmt auf 5,4% ab und die Glastemperatur steigt auf $-26,5^\circ\text{C}$.

1b) Aufarbeitung des SBR-Mikrogels als NR-Masterbatch

20

Um eine gute Verteilung der Mikrogele in der späteren Kautschukmatrix sicherzustellen, wird der Mikrogel-Latex als NR-Masterbatch aufgearbeitet, wobei ein NR/Mikrogel-Gewichts-Verhältnis von 50/50 eingestellt wird.

Als NR-Masterbatchkomponente wird Taytex mit einer Feststoffkonzentration von 61 Gew.-% (Importeur: Theodor Durrieu, Hamburg) verwendet.

25

Vor dem Mischen der beiden Latices wird der NR-Latex durch Zugabe von 5 Gew.-% bez. auf NR an 5%iger Dresinate 731-Lösung (Natriumsalz der disproportionierten Abietinsäure der Fa. Hercules) versetzt. Danach mischt man den NR- und den carboxylierten Gellatex 10 Min. unter intensivem Rühren bei Raumtemperatur.

30

Nach der Herstellung der Latexmischung wird eine Alterungsschutzmitteldispersion zugegeben. Hierfür wird eine 10%ige wässrige Dispersion eines aminischen Alterungsschutzmittels verwendet. Zur Stabilisierung von 1 kg Festprodukt verwendet man: 50 g einer Dispersion aus Vulkanox 4020 (N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin/Bayer AG) 0,0913 g NaOH und 0,45 g Emulgator T 11 (teilhydrierte Talgfettsäure/Procter & Gamble) und 0,193 g Oulu GP 331 (unmodifizierte Harzsäure/Veitsiluto, Oulu).

Zur Koagulation wird die stabilisierte Latexmischung bei Raumtemperatur in eine Elektrolytlösung eingerührt, wobei zur Koagulation von 1 kg Festprodukt vorgelegt werden:

35

Elektrolytlösung aus 11 l Wasser; 150 g Kochsalz; 47 g Al-Sulfat. 18 Kristallwasser; 100 g Superfloc (1%ig).

Die Kautschukkrümel werden insgesamt drei Mal bis zur Chloridfreiheit gewaschen, indem man sie abfiltriert, mit ca. 15 l Lewatitwasser aufschlämmt und unter Rühren auf 95°C erhitzt. Anschließend werden die Kautschukkrümel bei 70°C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz (ca. 60 h) getrocknet.

40

1c) Compoundherstellung, Vulkanisation und Ergebnisse

Auf der Basis o. g. NR-Masterbatches des SBR-Gels werden folgende Mischungsserien hergestellt und die Eigenschaften der entsprechenden Vulkanisate bestimmt:

45

Mischungsserie A

Compound mit 75 phr SBR-Gel. Es wird gezeigt, dass durch Zusätze von 1,6-Bis(N,N'-Dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexan das Modulniveau der gelhaltigen Compounds signifikant erhöht wird.

50

Mischungsserie B

Es wird gezeigt, dass bei einem Compound mit 60 phr SBR-Gel durch Kombination von 1,6-Bis(N,N'-Dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexan mit Bis(triethoxy-propylsilyl-disulfan) eine weitere Anhebung des Modulniveaus möglich ist.

55

Durch eine erhebliche Verlängerung der Vulkanisationszeit ($160^\circ\text{C}/2 \text{ h}$) gelingt eine signifikante Reduktion des DIN-Abriebs.

Mischungsserie C

60

Es wird gezeigt, dass durch Zusätze von 1,6-Bis(N,N'-Dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexan und von Bis(triethoxy-propyl-silyl-disulfan) auch bei Gelgehalten von 50 und von 40 phr M_{300} -Werte $> 10 \text{ Mpa}$ erzielt werden und dass diese Zusätze einen positiven Einfluß insbesondere auf den heat-build-up im Goodrich-Flexometertest haben.

In einem Laborinnemischer werden gemäß nachfolgender Rezeptur unterschiedliche Compounds (Angabe in phr) auf der Basis des SBR/NR-Masterbatches hergestellt.

65

Die Mischungskomponenten werden in der in der Tabelle angegebenen Reihenfolge gemischt:

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
Naturkautschuk, vormastiziert*	25	25	25	25	25
NR-Materbatch mit 50 Gew.% SBR-Mikro- gel	150	150	150	150	150
Ozonschutzwachs**	1	1	1	1	1
Stearinsäure	3	3	3	3	3
Zinkoxid	3	3	3	3	3
IPPD***	1	1	1	1	1
TMQ****	1	1	1	1	1
Schwefel	1,6	1,6	1,6	1,6	1
TBBS*****	1	2	1	1	1
Vernetzer II*****	0	0	1	2	2

* = TSR 5, Defo 700

** = Antilux® 654 der Rheinchemie Rheinau GmbH

*** = Vulkanox® 4010 NA der Bayer AG

**** = Vulkanox® HS der Bayer AG

***** = Vulkacit® NZ der Bayer AG

***** = Versuchsprodukt KA 9188 der Bayer AG (Vulcuren®)

Die Vulkansationsgeschwindigkeiten der Mischungen werden in einem Rheometerexperiment bei 160°C untersucht. Auf diese Weise werden charakteristische Heizzeiten wie z. B. t_{95} bestimmt. Für die Herstellung der Vulkanisate wird als Vulkanisationszeit t_{95+5} gewählt:

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
Vulkanisationszeit [min]	14,6	15,2	15,4	15,7	15,8

Auf der Basis o. g. Compounds werden folgende Prüfergebnisse erhalten:

	Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
5	Zugfestigkeit [MPa]	21,3	24	21	16	18
	Bruchdehnung [%]	540	568	413	328	335
	Spannungswert bei 100 % Dehnung [MPa]	1,6	1,6	2,2	2,7	2,6
10	Spannungswert bei 300 % Dehnung [MPa]	7,2	7,4	11,4	14,8	14,7
	Härte Shore A, 23°C	58	59	64	66	66
15	Härte Shore A, 70°C	50	53	58	60	60
	Rückprallelastizität, 23°C [%]	37	38	38	39	39
	Rückprallelastizität, 70°C [%]	59	61	65	67	66
20	Abrieb 40er Schmirgel [mm ³]	196	244	270	322	273
	Abrieb 60er Schmirgel [mm ³]	132	137	212	148	149

Mischungsserie B

30	Mischungs-Nr.:	1	2	3
	TSR 5, Defo 700	40	40	40
35	NR-Materbatch mit 50 Gew.% SBR-Mikro- gel	120	120	120
	Antilux® 654	1,5	1,5	1,5
40	Stearinsäure	3,0	3,0	3,0
	Zinkoxid	3,0	3,0	3,0
	Vulkanox® 4010 NA	1,0	1,0	1,0
45	Vulkanox® HS	1,0	1,0	1,0
	Si 69®	0	0	6
50	Schwefel	1,6	1,6	1,6
	Vulkacit NZ	1	1	1
55	KA 9188	0	2	2

Si 69® = Bis(tri-ethoxy-silyl-propyl-disulfan)/Degussa

60 Die Vulkansationsgeschwindigkeiten der Mischungen werden in einem Rheometerexperiment bei 160°C untersucht. Auf diese Weise werden charakteristische Heizzeiten wie z. B. t_{95} bestimmt. Für die Herstellung der Vulkanisate wird als Vulkanisationszeit t_{95+5} gewählt:

65	Mischungs-Nr.:	1	2	3
	Vulkanisationszeit [min]	16,5	15,6	16,0

DE 199 42 620 A 1

Auf der Basis o. g. Compounds werden folgende Prüfergebnisse erhalten:

Mischungs-Nr.:	1	2	3
Zugfestigkeit [MPa]	25,4	21,3	14,3
Bruchdehnung [%]	627	403	267
Spannungswert bei 100 % Dehnung [MPa]	1,5	2,5	3,6
Spannungswert bei 300 % Dehnung [MPa]	6,1	12,6	-
Härte Shore A, 23°C	57,9	64,1	68
Härte Shore A, 70°C	51,4	58,5	63
Rückprallelastizität, 23°C [%]	40,8	41,3	48
Rückprallelastizität, 70°C [%]	63	68	73
Abrieb 40er Schmirgel [mm ³]	197	321	324
Abrieb 60er Schmirgel [mm ³]	121	163	126

Nach einer Vulkanisationszeit von 2 h bei 160°C (Übervulkanisation) werden folgende Prüfergebnisse erhalten:

Mischungs-Nr.:	1	2	3
Zugfestigkeit [MPa]	21,8	18,7	14,6
Bruchdehnung [%]	632	400	292
Spannungswert bei 100 % Dehnung [MPa]	1,6	2,3	3,2
Spannungswert bei 300 % Dehnung [MPa]	5,4	10,7	-
Härte Shore A, 23°C	57	62,5	64,2
Härte Shore A, 70°C	50	57,8	61,7
Rückprallelastizität, 23°C [%]	37	42	49,3
Rückprallelastizität, 70°C [%]	50	68	71
Abrieb 40er Schmirgel [mm ³]	167	190	148
Abrieb 60er Schmirgel [mm ³]	136	95	65

	Mischungs-Nr.:	1	2	3	4
5	TSR 5, Defo 700	50	50	60	60
	NR-Materbatch mit 50 Gew.% SBR-Mikrogel	100	100	80	80
10	Antilux® 654	1,5	1,5	1,5	1,5
	Stearinsäure	3,0	3,0	3,0	3,0
	Zinkoxid	3,0	3,0	3,0	3,0
15	Vulkanox® 4010 NA	1,0	1,0	1,0	1,0
	Vulkanox® HS	1,0	1,0	1,0	1,0
20	Si 69	0	3	0	0
	Schwefel	1,6	1	1,6	1
25	Vulkacit® NZ	1	1	1	1
	KA 9188	0	2	0	2

Die Vulkansationsgeschwindigkeiten der Mischungen werden in einem Rheometerexperiment bei 160°C untersucht. Auf diese Weise werden charakteristische Heizzeiten wie z. B. t_{95} bestimmt. Für die Herstellung der Vulkanisate wird als Vulkanisationszeit t_{95+5} gewählt:

	Mischungs-Nr.:	1	2	3	4
35	Vulkanisationszeit [min]	15,2	19,8	19,6	20,2

Auf der Basis o. g. Compounds werden folgende Prüfergebnisse erhalten:

40	Mischungs-Nr.:	1	2	3	4
	Zugfestigkeit [MPa]	27,9	19,7	28	25,2
45	Bruchdehnung [%]	696	366	693	426
	Spannungswert bei 100 % Dehnung [MPa]	1,4	2,9	1,3	2,6
	Spannungswert bei 300 % Dehnung [MPa]	5,4	13,1	4,7	12,3
50	Härte Shore A, 23°C	55	63	54	62
	Härte Shore A, 70°C	50	49	49	58
55	Rückprallelastizität, 23°C [%]	44	48	49	58
	Rückprallelastizität, 70°C [%]	64	71	66	74
60	Abrieb 40er Schmirgel [mm ³]	171	227	171	220
	Abrieb 60er Schmirgel [mm ³]	122	127	130	141

Im Goodrich-Flexometertest werden mit o. g. Vulkanisaten folgende Werte erhalten:

Prüfung bei 100°C/25 Min.	1	2	3	4
Temperatur am Probenhalter nach 25 Min.[°C]	108,3	105,7	107,2	104,9
Fließen bei Prüfung	0,5	-0,5	0,3	0
Bleibende Verformung nach Prüfung [%]	2,4	0,8	1,6	0,8
Innentemperatur des Prüfkörpers nach 25 Min. [°C]	120,1	114,1	115,7	111,9

Patentansprüche

1. Kautschukmischungen aus mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk (A), mindestens einem Kautschukgel (B) und mindestens einem verkappten Bismercaptan (C), wobei der Anteil an doppelbindungshaltigem Kautschuk (A) 100 Gew.-Teile, der Anteil an Kautschukgel (B) 5 bis 150 Gew.-Teile und der Anteil an verkapptem bisfunktionellem Mercaptan (C) 0,1–10 Gew.-Teile beträgt, sowie gegebenenfalls Füllstoffen und Kautschukhilfsmitteln.
2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukgele (B) basieren auf doppelbindungshaltigen Kautschuken.
3. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das verkappte Bismercaptan (C) 1,6-Bis(N,N'-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexan ist.
4. Verwendung der Kautschukmischungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, die zur Herstellung der verschiedensten Kautschukformkörpern dienen.

- Leerseite -

MICROGEL-CONTAINING RUBBER MIXTURES WITH MASKED BI-FUNCTIONAL MERCAPTANS AND VULCANIZATION PRODUCTS PRODUCED THEREFROM

5

FIELD OF THE INVENTION

The invention relates to rubber mixtures based on microgel-containing rubbers and masked bifunctional mercaptans and to vulcanization products produced therefrom.

10

By the addition of the masked bifunctional mercaptans to microgel-containing rubber mixtures, an improvement in the modulus level, a reduction in the DIN abrasion after over-vulcanization and a reduction in the heat build-up under dynamic stress (measured with a Goodrich flexometer) in the vulcanization products are achieved.

15

BACKGROUND OF THE INVENTION

The use of microgels is described in the following patent applications and patents: EP 405,216, DE 4,220,563, GB 1,078,400, EP 432,405 and EP 432,417. The patents and Applications EP 405,216, DE 4,220,563 and GB 1,078,400 describe the use of CR, BR and NR microgels in mixtures with rubbers containing double bonds. The reinforcing effect of the microgels (modulus) is not sufficient for technical use. This manifests itself, in particular, in that high amounts of gel have to be employed to establish technically relevant modulus ranges. Over-filling of the mixtures occurs due to these high amounts of gel, as a result of which the tear strengths of the vulcanization products decrease. There was, therefore, the technical necessity of discovering measures to increase the modulus of gel-containing rubber vulcanization products of low filler content. There was also the technical necessity of reducing the DIN abrasion after over-vulcanization and of reducing the heating up under dynamic stress (heat build-up).

20

The use of bismercaptans in rubber compounds is described in EP 432,405 and in EP 432,417. The doctrine in these patent publications is the use of 1,2-bis(N,N-

diethylthiocarbamoyldisulfido)-ethane in the preparation of rubber compounds and the resulting advantageous properties of vulcanization products with dithioethanediyl bridges for tire side walls and for tire treads. The use of masked bifunctional mercaptans for increasing the modulus of gel-containing rubber vulcanization products of low filler content is not described and not contained as the doctrine.

SUMMARY OF THE INVENTION

It has now been found that by using masked bifunctional mercaptans a surprisingly high reinforcing effect of microgel-containing vulcanization products is achieved and, as a result, a reduction in the degree of filling with gels becomes possible. A reduction in the DIN abrasion, especially under vulcanization conditions which cause an over-vulcanization, and a reduction in the heat build-up under dynamic stress is also achieved.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention, therefore, provides rubber mixtures of at least one rubber (A) containing double bonds, at least one rubber gel (B) and at least one masked bismercaptan (C), wherein the content of rubber (A) containing double bonds is 100 parts by wt., the content of rubber gel (B) is 5 to 150 parts by wt., preferably 20 to 100 parts by wt., and the content of masked bifunctional mercaptan (C) is 0.1 to 10 parts by wt., preferably 0.5 to 7 parts by wt., and optionally fillers and rubber auxiliaries.

Rubber containing double bonds is understood as meaning the rubbers called R rubbers according to DIN/ISO 1629. These rubbers have a double bond in the main chain. They include, e.g.:

NR:	natural rubber
SBR:	styrene/butadiene rubber

	BR:	polybutadiene rubber
	NBR:	nitrile rubber
	IIR:	butyl rubber
	HNBR:	hydrogenated nitrile rubber
5	SNBR:	styrene/butadiene/acrylonitrile rubber
	CR:	polychloroprene

However, rubbers containing double bonds are also to be understood as meaning rubbers which are M rubbers according to DIN/ISO 1629 and, in addition to the
10 saturated main chain, contain double bonds in side chains. These include, e.g., EPDM.

Rubber gel (B) is understood as meaning rubber particles (microgels) which are obtained by crosslinking the following rubbers:

15	BR:	polybutadiene,
	ABR:	butadiene/acrylic acid C ₁₋₄ alkyl ester copolymers,
	IR:	polyisoprene,
20	SBR:	styrene/butadiene copolymers with styrene contents of 1-60, preferably 2 to 50 percent by weight,
	X-SBR:	carboxylated styrene/butadiene copolymers,
	FKM:	fluorinated rubber,
	ACM:	acrylate rubber,
	NR:	natural rubber,
25	NBR:	polybutadiene/acrylonitrile copolymers with acrylonitrile contents of 5 to 60, preferably 10 to 50 percent by weight,
	X-NBR:	carboxylated nitrile rubbers,
	CR:	polychloroprene,
30	IIR:	isobutylene/isoprene copolymers with isoprene contents of 0.5 to 10 percent by weight,

- BIIR: brominated isobutylene/isoprene copolymers with bromine contents of 0.1 to 10 percent by weight,
- CIIR: chlorinated isobutylene/isoprene copolymers with bromine contents of 0.1 to 10 percent by weight,
- 5 HNBR: partly and completely hydrogenated nitrile rubbers,
- EPDM: ethylene/propylene/diene copolymers,
- EAM: ethylene/acrylate copolymers,
- EVM: ethylene/vinyl acetate copolymers,
- ECO: epichlorohydrin rubber,
- 10 Q: silicone rubbers,
- AU: polyester-urethane polymers,
- EU: polyether-urethane polymers,
- ENR: epoxidized natural rubber or mixtures thereof.

15

Crosslinking of rubbers containing double bonds is preferred, in particular: CR, NR, NBR, BR and SBR.

20

The microgels have particle diameters of 5 to 1,000 nm, preferably 20 to 600 nm (DVN value according to DIN 53206). Because of their crosslinking, they are insoluble and are swellable in suitable swelling agents, such as, e.g., toluene. The swelling indices of the microgels (Q_i) in toluene are 1 to 15, preferably 1 to 10. The swelling index is calculated from the weight of the solvent-containing gel (after centrifugation at 20,000 rpm) and the weight of the dry gel:

25

$Q_i = \text{wet weight of the gel} / \text{dry weight of the gel}.$

30

To determine the swelling index, 250 mg gel are allowed to swell in 25 ml toluene for 24 h, while shaking. The gel is centrifuged off and weighed and is then dried to constant weight at 70°C and weighed again.

The non-crosslinked rubber starting products can be prepared by emulsion polymerization and solution polymerization.

Naturally occurring latices, such as natural rubber latex, can also be employed.

5

The following monomers which can be polymerized by free radicals are employed in the preparation of microgels by emulsion polymerization: butadiene, styrene, acrylonitrile, isoprene, esters of acrylic and methacrylic acid, tetrafluoroethylene, vinylidene fluoride, hexafluoropropene, 2-chlorobutadiene, 2,3-dichlorobutadiene and carboxylic acids containing double bonds, such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid and itaconic acid, hydroxy compounds containing double bonds, such as hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate and hydroxybutyl methacrylate, or epoxides containing double bonds, such as glycidyl methacrylate or glycidyl acrylate. The crosslinking of the rubber gel can be achieved directly during the emulsion polymerization by copolymerization with multifunctional compounds having a crosslinking action. Preferred multifunctional comonomers are compounds with at least two, preferably 2 to 4 copolymerizable C=C double bonds, such as diisopropenylbenzene, divinylbenzene, divinyl ether, divinyl sulfone, diallyl phthalate, triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, 1,2-polybutadiene, N,N'-m-phenylenemaleimide, 2,4-toluylenebis-(maleimide) and/or triallyl trimellitate. Compounds, which are moreover possible, are the acrylates and methacrylates of polyhydric, preferably 2- to 4-hydric C₂ to C₁₀ alcohols, such as ethylene glycol, propanediol-1,2, butanediol, hexanediol, polyethylene glycol with 2 to 20, preferably 2 to 8 oxyethylene units, neopentylglycol, bisphenol A, glycerol, trimethylolpropane, pentaerythritol, sorbitol with unsaturated polyesters from aliphatic di- and polyols and maleic acid, fumaric acid and/or itaconic acid.

15

20

25

30

The crosslinking to rubber gels during the emulsion polymerization can also take place by continuing the polymerization up to high conversions, or in the monomer feed process by polymerization at high internal conversions. Another possibility is also that of carrying out the emulsion polymerization in the absence of regulators.

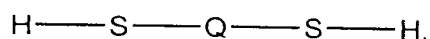
For crosslinking of non-crosslinked or weakly crosslinked polymers after the emulsion polymerization, the latices which are obtained during the emulsion polymerization are best employed. In principle, this method can also be applied to non-aqueous polymer dispersions which are accessible in another manner, such as, e.g., by recrystallization. Natural rubber latices can also be crosslinked in this manner.

Chemicals which have a suitably crosslinking action are, for example, organic peroxides, such as dicumyl peroxide, t-butylcumyl peroxide, bis-(t-butyl-peroxy-isopropyl)benzene, di-t-butyl peroxide, 2,5-dimethylhexane 2,5-dihydroperoxide, 2,5-dimethyl-3-hexine 2,5-dihydroperoxide, dibenzoyl peroxide, bis-(2,4-dichlorobenzoyl) peroxide and t-butyl perbenzoate, and organic azo compounds, such as azo-bis-isobutyronitrile and azo-bis-cyclohexanenitrile, as well as di- and polymercapto compounds, such as dimercaptoethane, 1,6-dimercaptohexane, 1,3,5-trimercapto-triazine and mercapto-terminated polysulfide rubbers, such as mercapto-terminated reaction products of bis-chloroethyl formal with sodium polysulfide. The optimum temperature for carrying out the after-crosslinking depends, of course, on the reactivity of the crosslinking agent and the after-crosslinking can be carried out at temperatures from room temperature up to approx. 180°C, optionally under increased pressure (in this context, see Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4th edition, Volume 14/2, page 848). Peroxides are particularly preferred crosslinking agents.

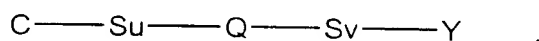
Crosslinking of rubbers containing C=C double bonds to give microgels can also be carried out in dispersion or emulsion with simultaneous partial or complete hydrogenation of the C=C double bond by hydrazine, as described in US Patent No. 5,302,696 or U.S. Patent No. 5,442,009, or optionally with other hydrogenating agents, for example, organometallic hydride complexes.

Rubbers, which are prepared by solution polymerization, can also be used as starting products for the preparation of the microgels. In these cases, solutions of these rubbers in suitable organic solutions are the starting products. The desired sizes of the microgels are established by mixing the rubber solution in a liquid medium, preferably, in water, optionally with the addition of suitable surface-active auxiliaries, such as surfactants, by means of suitable units, so that a dispersion of the rubber in the suitable particle size range is obtained. For crosslinking the dispersed solution rubbers, the procedure is as described previously for the subsequent crosslinking of emulsion polymers. Suitable crosslinking agents are the above-mentioned compounds, it being possible for the solvent employed for the preparation of the dispersion optionally to be removed, e.g. by distillation, before the crosslinking.

The masked bismercaptans (C) are derived from the corresponding non-masked bismercaptans of the following general formula:



The bismercaptans can be employed in the pure form, although the susceptibility of corresponding mixtures to scorching is too high. Mixtures which are less susceptible to scorching are obtained by employing the mercaptans in masked form. The masked bismercaptans have the following general structural formula:



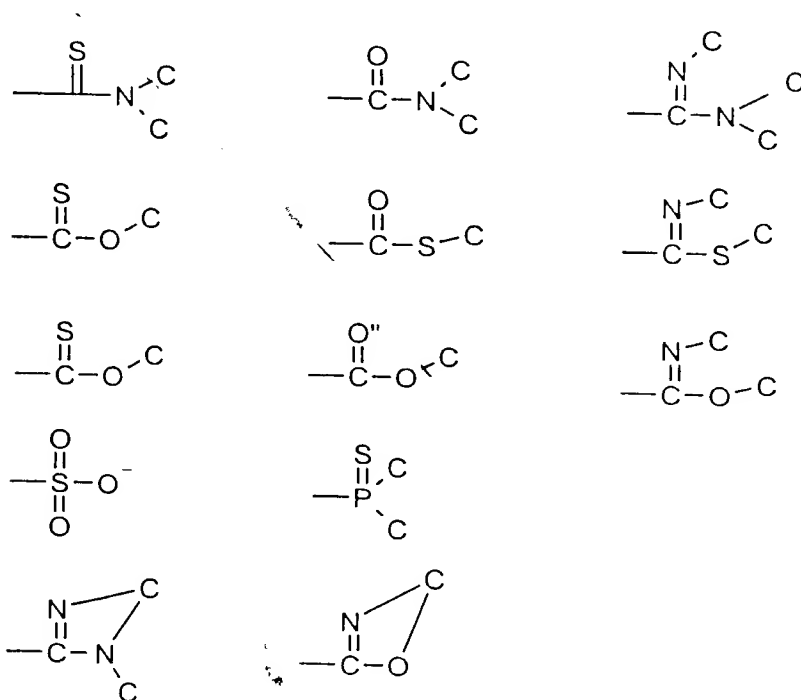
wherein Q denotes a spacer group and wherein the hydrogen atoms of the non-masked mercaptans are replaced by substituents X and Y in a suitable manner.

Spacer groups Q which are of particular interest are those with structural elements based on aliphatic, heteroaliphatic, aromatic and heteroaromatic hydrocarbon chains

(with 1 to 3 heteroatoms, such as O, S and N), the number of carbons in the chain being 1 to 20, preferably 1 to 12.

5 Su and Sv in the formula are sulfur bridges, u and v denoting numbers from 1 to 6 and u = v = 2 being preferred.

Substituents X and Y which are preferably to be mentioned are:

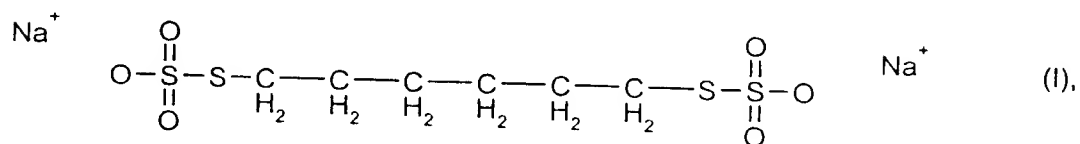


10

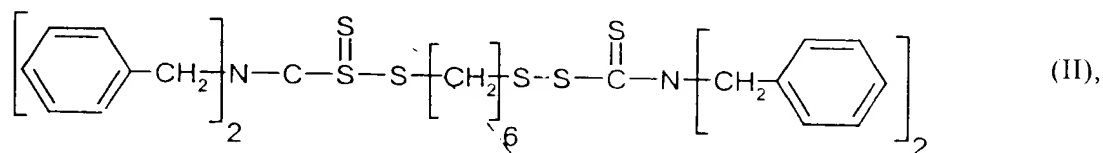
wherein R¹ to R³ represent C₁- to C₂₀-alkyl, aralkyl or aryl radicals and R⁴ has the meaning of Q.

The following masked bismercaptans are of interest:

15



and



5 compound (II) being of particular interest. Compound (II), 1,6-bis-(N,N'-dibenzyl-thiocarbamoyldithio)-hexane, is commercially obtainable under the name Vulcuren[®], VP KA 9188 (Bayer AG).

10 The rubber mixtures according to the present invention of rubber (A) containing double bonds, rubber gel (B) and masked bismercaptan (C) can comprise additional further components, such as fillers.

Particularly suitable fillers for the preparation of the rubber mixtures and vulcanization products according to the present invention are:

- 15
- carbon blacks. The carbon blacks to be used here are prepared by the flame black, furnace or gas black process and have BET surface areas of 20 to 200 m²/g, such as, e.g.: SAF, ISAF, IISAF, HAF, FEF or GPF carbon blacks.

20

 - high disperse silica prepared, e.g., by precipitation of solutions of silicates or flame hydrolysis of silicon halides and with specific surface areas of 5 to 1,000, preferably 20 to 400 m²/g (BET surface area) and primary particle sizes of 5 to 400 nm. The silicas can optionally also be in the form of mixed oxides with other metal oxides, such as oxides of Al, Mg, Ca, Ba, Zn and Ti.

25

 - synthetic silicates, such as aluminum silicate and alkaline earth metal silicates, such as magnesium silicate or calcium silicate, with BET surface areas of 20 to 400 m²/g and primary particle diameters of 5 to 400 nm.

- synthetic silicates, such as aluminum silicate and alkaline earth metal silicates, such as magnesium silicate or calcium silicate, with BET surface areas of 20 to 400 m²/g and primary particle diameters of 5 to 400 nm.
- 5 - natural silicates, such as kaolin and other naturally occurring silicas.
- metal oxides, such as zinc oxide, calcium oxide, magnesium oxide and aluminium oxide.
- 10 - metal carbonates, such as calcium carbonate, magnesium carbonate and zinc carbonate.
- metal sulfates, such as calcium sulfate and barium sulfate.
- 15 - metal hydroxides, such as aluminium hydroxide and magnesium hydroxide.
- glass fibers and glass fiber products (mats, strands or glass microbeads).
- thermoplastic fibers (polyamide, polyester and aramid).
- 20 - rubber gels based on polychloroprene and/or polybutadiene or also all other gel particles described above which have a high degree of crosslinking and a particle size of 5 to 1,000 nm.
- 25 The fillers mentioned can be employed by themselves or as a mixture. In a particularly preferred embodiment of the process 10 to 100 parts by weight of rubber gel (B), optionally together with 0.1 to 100 parts by weight of carbon black and/or 0.1 to 100 parts by weight of light-colored fillers, in each case per 100 parts by weight of non-crosslinked rubber, are employed.

The rubber mixtures according to the present invention can comprise further rubber auxiliaries, such as, e.g., crosslinking agents, reaction accelerators, anti-aging agents, heat stabilizers, light stabilizers, ozone stabilizers, processing auxiliaries, plasticizers, tackifiers, blowing agents, dyestuffs, pigments, waxes, extenders, organic acids, retardants, metal oxides and filler activators, such as, for example, triethanolamine, polyethylene glycol, hexanetriol, bis-(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide or others known to the rubber industry.

The rubber auxiliaries are employed in the conventional amounts, which depend, inter alia, on the intended use. Conventional amounts are, e.g., amounts of 0.1 to 50 percent by weight, based on the amounts of rubber (A) employed.

Conventional crosslinking agents which can be used are sulfur, sulfur donors, peroxides or crosslinking agents, such as, for example, diisopropenylbenzene, divinylbenzene, divinyl ether, divinyl sulfone, diallyl phthalate, triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, 1,2-polybuta-diene, N,N'-m-phenylenemaleimide and/or triallyl trimellitate. Compounds which are moreover possible are the acrylates and methacrylates of polyhydric, preferably 2- to 4-hydric C₂ to C₁₀ alcohols, such as ethylene glycol, propanediol-1,2-butanediol, hexanediol, polyethylene glycol with 2 to 20, preferably 2 to 8 oxyethylene units, neopentylglycol, bisphenol A, glycerol, trimethylol-propane, pentaerythritol, sorbitol with unsaturated polyesters from aliphatic di- and polyols and maleic acid, fumaric acid and/or itaconic acid.

The rubber mixtures according to the present invention can moreover comprise vulcanization accelerators. Examples of suitable vulcanization accelerators are, e.g., mercaptobenzothiazoles and -sulfenamides, guanidines, thiurams, dithiocarbamates, thioureas, thiocarbonates and dithiophosphates. The vulcanization accelerators, sulfur and sulfur donors or peroxides or further crosslinking agents, such as, for example, dimeric 2,4-toluidine-diisocyanate (= Desmodur TT) or 1,4-bis-1-ethoxyhydroquinone (= Crosslinking Agent 30/10) are employed in amounts of 0.1 -

40 per cent by weight, preferably 0.1 to 10 percent by weight, based on the total amount of rubber.

5 The vulcanization of the rubber mixtures according to the present invention can be carried out at temperatures of 100 to 250°C, preferably 130 to 180°C, optionally under a pressure of 10 to 200 bar.

10 The rubber mixtures according to the present invention of rubber (A), rubber gel (B) and masked bismercaptan (C) can be prepared in various ways:

15 It is, of course, possible to mix the solid individual components. Units which are suitable for this are, for example, mills, internal mixers or also mixing extruders. However, mixing by combining the latices of the non-crosslinked or also of the crosslinked rubbers is also possible. The mixture according to the present invention thus prepared can be isolated in the conventional manner, by evaporation,
20 precipitation or freeze-coagulation (cf., U.S. Patent No. 2,187,146). The mixtures according to the present invention can be obtained directly as a rubber/filler formulation by mixing fillers into the latex mixture and subsequently working up the mixture. Further mixing of the rubber mixture of rubber (A) containing double
25 bonds, rubber gel (B) and masked bismercaptan (C) with additional fillers and optionally rubber auxiliaries can be carried out in conventional mixing units, mills, internal mixers or also mixing extruders. Preferred mixing temperatures are 50 to 180°C.

30 The rubber vulcanization products which can be produced according to the present invention are suitable for the production of shaped articles, e.g., for the production of cable sheathings, hoses, drive belts, conveyor belts, roller coverings, tire components, in particular tire treads, shoe soles, sealing rings and insulating elements, as well as membranes.

The invention is further illustrated but is not intended to be limited by the following examples in which all parts and percentages are by weight unless otherwise specified.

5 Examples

Example 1: Preparation of the SBR gel/NR masterbatch

10 To prepare the SBR gel/NR masterbatch, the latex containing SBR microgel is first prepared separately; this is mixed with the NR latex and the mixture of the two latices is coagulated.

15 The SBR gel is prepared starting from Baystal 1357 from Polymer Latex GmbH (formerly: Bayer France, Port Jérôme) by crosslinking with dicumyl peroxide. Baystal 1357 is a non-carboxylated SBR latex with a styrene content of 22 wt.% and a solids content of 38 wt.%. The gel content is 75 wt.% and the swelling index of the gelled content is 61 (wet weight/dry weight in toluene). The latex particles have a diameter of $d_{10}=50$ nm, $d_{50}=56$ nm and $d_{80}=60$ nm. The density of the latex particles is 0.9281 g/cm^3 . The glass transition temperature of the SBR is -57°C .

20

Example 2: Crosslinking of the SBR rubber in latex form

25 For crosslinking with dicumyl peroxide (DCP), the latex is diluted to a solids concentration of 30 wt.% and introduced into an autoclave. DCP is added in solid form at room temperature (1.5 phr based on the solid product). The DCP is melted by heating up the latex to 60°C and is distributed thoroughly in the latex by stirring. To remove oxygen, the contents of the reactor are evacuated at 60°C , while stirring, and nitrogen is forced in. The evacuation/ N_2 gassing cycle is repeated 3 times. Thereafter, the reactor is heated up to 150°C . To avoid caking of the latex during heating up, it is ensured that the difference between the jacket and internal temperature does not exceed 10°C . After the heating up, the internal temperature is

30

kept at not less than 150°C for 45 min. Thereafter, the latex is cooled and filtered over a Monodur cloth.

5 The particle size of the latex is practically unaffected by the after-crosslinking with DCP; the gel content rises to 97.5% and the density to 0.9717 g/cm³; the swelling index decreases to 5.4% and the glass transition temperature rises to -26.5°C.

Example 3: Working up of the SBR microgel as an NR masterbatch

10 To ensure good distribution of the microgels in the latex rubber matrix, the microgel latex is worked up as an NR masterbatch, an NR/microgel weight ratio of 50/50 being established.

15 Taytex with a solids concentration of 61 wt.% (importer: Theodor Durrieu, Hamburg) is used as the NR masterbatch component.

Before the two latices are mixed, 5 wt.%, based on the NR, of 5% Dresinate 731 solution (sodium salt of disproportionated abietic acid from Hercules) is added to the NR latex. Thereafter, the NR latex and the carboxylated gel latex are mixed at room
20 temperature for 10 min. with intensive stirring.

After preparation of the latex mixture, an anti-aging agent dispersion is added. A 10% aqueous dispersion of an aminic anti-aging agent is used for this. The following is used for stabilization of 1 kg of solid product: 50 g of a dispersion of Vulkanox
25 4020 (N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine/Bayer AG), 0.0913 g NaOH and 0.45 g Emulsifier T 11 (partly hydrogenated tallow fatty acid/Procter & Gamble) and 0.193 g Oulu GP 331 (non-modified resin acid/Veitsiluto, Oulu).

For the coagulation, the stabilized latex mixture is stirred into an electrolyte solution
30 at room temperature, the following solution being initially introduced for coagulation of 1 kg of solid product:

Electrolyte solution of 11 l water; 150 g sodium chloride; 47 g Al sulfate; 18 water of crystallization; 100 g Superfloc (1%).

5 The rubber crumbs are washed a total of three times until free from chloride by being filtered off, suspended in approx. 15 l Lewatit water and heated at 95°C, while stirring. The rubber crumbs are then dried to constant weight at 70°C in a vacuum drying cabinet (approx. 60 h).

10 Example 4: Compound preparation, vulcanization and results

The following series of mixtures are prepared on the basis of the abovementioned NR masterbatch of the SBR gel and the properties of the corresponding vulcanization products are determined.

15

Mixture series A

Compound with 75 phr SBR gel. It is found that by additions of 1,6-bis(N,N'-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane, the modulus level of the gel-containing compounds is increased significantly.

20

Mixture series B

It is found that in a compound with 60 phr SBR gel, a further increase in the modulus level is possible by combination of 1,6-bis(N,N'-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane with bis(triethoxy-propyl-silyl-disulfane).

25

A significant reduction in the DIN abrasion is achieved by a considerable lengthening of the vulcanization time (160°C/2 h).

30

Mixture series C

It is found that by additions of 1,6-bis(N,N'-dibenzylthio-carbamoyldithio)-hexane and of bis(triethoxy-propyl-silyl-disulfane) M_{300} values of >10 Mpa are achieved even at gel contents of 50 and of 40 phr, and that these additions have a positive influence, in particular, on the heat build-up in the Goodrich Flexometer test.

Various compounds (amounts stated in phr) based on the SBR/NR masterbatch are prepared in a laboratory internal mixer in accordance with the following recipe.

The components of the mixture are mixed in the sequence shown in the table:

Table 1: Mixture series A

Mixture no.:	1	2	3	4	5
Natural rubber, premasticated*	25	25	25	25	25
NR masterbatch with 50 wt.% SBR microgel	150	150	150	150	150
Ozone stabilizing wax**	1	1	1	1	1
Stearic acid	3	3	3	3	3
Zinc oxide	3	3	3	3	3
IPPD***	1	1	1	1	1
TMQ****	1	1	1	1	1
Sulfur	1.6	1.6	1.6	1.6	1
TBBS*****	1	2	1	1	1
Crosslinking Agent II*****	0	0	1	2	2

* = TSR 5, Defo 700

** = Antilux® 654 from Rheinchemie Rheinau GmbH

*** = Vulkanox® 4010 NA from Bayer AG

**** = Vulkanox® HS from Bayer AG

***** = Vulkacit® NZ from Bayer AG

***** = Test product KA 9188 from Bayer AG (Vulcuren®)

5 The vulcanization rates of the mixtures are investigated in a rheometer experiment at 160°C. Characteristic heating times, such as, e.g. t_{95} , are determined in this manner. t_{95+5} is chosen as the vulcanization time for the production of the vulcanization products:

10 TABLE 2

Mixture number	1	2	3	4	5
Vulcanization time [min]	14.6	15.2	15.4	15.7	15.8

The following test results are obtained on the basis of the abovementioned compounds:

15 TABLE 3

Mixture no.:	1	2	3	4	5
Tensile strength [MPa]	21.3	24	21	16	18
Elongation at break [%]	540	568	413	328	335
Modulus at 100% elongation [MPa]	1.6	1.6	2.2	2.7	2.6
Modulus at 300% elongation [MPa]	7.2	7.4	11.4	14.8	14.7
Shore A hardness, 23°C	58	59	64	66	66
Shore A hardness, 70°C	50	53	58	60	60
Rebound resilience, 23°C [%]	37	38	38	39	39
Rebound resilience, 70°C [%]	59	61	65	67	66
Abrasion 40 grade emery [mm ³]	196	244	270	322	273
Abrasion 60 grade emery [mm ³]	132	137	212	148	149

TABLE 4: Mixture series B

Mixture no.:	6	7	8
TSR 5, Defo 700	40	40	40
NR masterbatch with 50 wt.% SBR microgel	120	120	120
Antilux® 654	1.5	1.5	1.5
Stearic acid	3.0	3.0	3.0
Zinc oxide	3.0	3.0	3.0
Vulkanox® 4010 NA	1.0	1.0	1.0
Vulkanox® HS	1.0	1.0	1.0
Si 69®	0	0	6
Sulfur	1.6	1.6	1.6
Vulkacit NZ	1	1	1
KA 9188	0	2	2

Si 69® = Bis(tri-ethoxy-silyl-propyl-disulfane)/Degussa

5

The vulcanization rates of the mixtures are investigated in a rheometer experiment at 160°C. Characteristic heating times, such as, e.g., t_{95} , are determined in this manner. t_{95+5} is chosen as the vulcanization time for the production of the vulcanization products:

10

TABLE 5

Mixture no.:	6	7	8
Vulcanization time [min]	16.5	15.6	16.0

15

The following test results are obtained on the basis of the abovementioned compounds:

TABLE 6

Mixture no.:	1	2	3
Tensile strength [MPa]	25.4	21.3	14.3
Elongation at break [%]	627	403	267
Modulus at 100% elongation [MPa]	1.5	2.5	3.6
Modulus at 300% elongation [MPa]	6.1	12.6	-
Shore A hardness, 23°C	57.9	64.1	68
Shore A hardness, 70°C	51.4	58.5	63
Rebound resilience, 23°C [%]	40.8	41.3	48
Rebound resilience, 70°C [%]	63	68	73
Abrasion 40 grade emery [mm ³]	197	321	324
Abrasion 60 grade emery [mm ³]	121	163	126

- 5 After a vulcanization time of 2 hour at 160°C (over-vulcanization), the following test results are obtained:

TABLE 7

Mixture no.:	6	7	8
Tensile strength [MPa]	21.8	18.7	14.6
Elongation at break [%]	632	400	292
Modulus at 100% elongation [MPa]	1.6	2.3	3.2
Modulus at 300% elongation [MPa]	5.4	10.7	-
Shore A hardness, 23°C	57	62.5	64.2
Shore A hardness, 70°C	50	57.8	61.7
Rebound resilience, 23°C [%]	37	42	49.3
Rebound resilience, 70°C [%]	50	68	71
Abrasion 40 grade emery [mm ³]	167	190	148
Abrasion 60 grade emery [mm ³]	136	95	65

TABLE 8: Mixture series C

Mixture no.:	9	10	11	12
TSR 5, Defo 700	50	50	60	60
NR masterbatch with 50 wt.% SBR microgel	100	100	80	80
Antilux® 654	1.5	1.5	1.5	1.5
Stearic acid	3.0	3.0	3.0	3.0
Zinc oxide	3.0	3.0	3.0	3.0
Vulkanox® 4010 NA	1.0	1.0	1.0	1.0
Vulkanox® HS	1.0	1.0	1.0	1.0
Si 69®	0	3	0	0
Sulfur	1.6	1	1.6	1
Vulkacit® NZ	1	1	1	1
KA 9188	0	2	0	2

- 5 The vulcanization rates of the mixtures are investigated in a rheometer experiment at 160°C. Characteristic heating times, such as, e.g., t_{95} , are determined in this manner. t_{95+5} is chosen as the vulcanization time for the production of the vulcanization products:

10 TABLE 9

Mixture no.:	9	10	11	12
Vulcanization time [min]	15.2	19.8	19.6	20.2

The following test results are obtained on the basis of the abovementioned compounds:

TABLE 10

Mixture no.:	9	10	11	12
Tensile strength [MPa]	27.9	19.7	28	25.2
Elongation at break [%]	696	366	693	426
Modulus at 100% elongation [MPa]	1.4	2.9	1.3	2.6
Modulus at 300% elongation [MPa]	5.4	13.1	4.7	12.3
Shore A hardness, 23°C	55	63	54	62
Shore A hardness, 70°C	50	49	49	58
Rebound resilience, 23°C [%]	44	48	49	58
Rebound resilience, 70°C [%]	64	71	66	74
Abrasion 40 grade emery [mm ³]	171	227	171	220
Abrasion 60 grade emery [mm ³]	122	127	130	141

The following values are obtained with the abovementioned vulcanization products in the Goodrich flexometer test:

TABLE 11

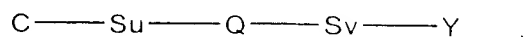
Testing at 100°C/25 min	9	10	11	12
Temperature at the sample holder after 25 min [°C]	108.3	105.7	107.2	104.9
Flow during testing	0.5	-0.5	0.3	0
Residual deformation after testing [%]	2.4	0.8	1.6	0.8
Internal temperature of the test specimen after 25 min [°C]	120.1	114.1	115.7	111.9

Although the invention has been described in detail in the foregoing for the purpose of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and that

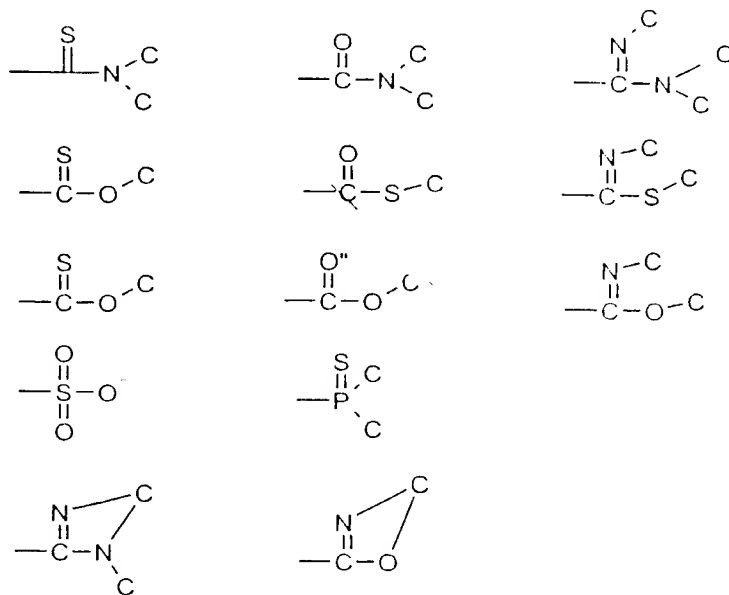
variations can be made therein by those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention except as it may be limited by the claims.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. Rubber mixtures comprising at least one rubber (A) containing double bonds, at least one rubber gel (B) and at least one masked bismercaptan (C), wherein the content of rubber (A) containing double bonds is 100 parts by wt., the content of rubber gel (B) is 5 to 150 parts by wt. and the content of masked bifunctional mercaptan (C) is 0.1-10 parts by wt., and optionally fillers and rubber auxiliaries.
2. Rubber mixtures according to Claim 1, wherein said rubber gels (B) are based on rubbers containing double bonds.
3. Rubber mixtures according to Claim 1, wherein said masked bifunctional mercaptan comprises the formula:



wherein Q denotes a spacer group, u and v are independently 1 to 6, and X and Y are independent of one another are:



wherein R^1 to R^3 represent C_1 - to C_{20} -alkyl, aralkyl or aryl radicals and R^4 has the meaning of Q.

- 5 4. Rubber mixtures according to Claim 3, wherein said masked bismercaptan (C) is 1,6-bis(N,N'-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane.
- 10 5. A process for producing rubber articles comprising the vulcanization of rubber mixtures comprising at least one rubber (A) containing double bonds, at least one rubber gel (B) and at least one masked bismercaptan (C), wherein the content of rubber (A) containing double bonds is 100 parts by wt., the content of rubber gel (B) is 5 to 150 parts by wt. and the content of masked bifunctional mercaptan (C) is 0.1 to 10 parts by wt., and optionally fillers and rubber auxiliaries.
- 15 6. A process for producing rubber articles according to Claim 5, wherein said rubber articles are cable sheathings, hoses, drive belts, conveyor belts, shoe soles, sealing rings, insulating elements and membranes.

MICROGEL-CONTAINING RUBBER MIXTURES WITH MASKED BI-FUNCTIONAL MERCAPTANS AND VULCANIZATION PRODUCTS PRODUCED THEREFROM

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The invention relates to rubber mixtures of at least one rubber containing double bonds, at least one rubber gel and at least one masked bismercaptan, and to vulcanization products and rubber shaped articles produced therefrom.

The vulcanization products produced from the rubber mixtures according to the present invention show an improvement in the modulus level, a reduction in the DIN abrasion and a reduction in the heat build-up under dynamic stress.